

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-268124  
(43)Date of publication of application : 25.09.2003

---

(51)Int.Cl. C08J 5/00  
C08K 3/00  
C08L 33/14

---

(21)Application number : 2002-072715 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD  
(22)Date of filing : 15.03.2002 (72)Inventor : FUKADA AKIHIKO  
AWAJI TOSHIO

---

### (54) CROSS-LINKED MOLDED ARTICLE

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a cross-linked molded article having excellent thermal decomposition properties at baking, and favorably applicable to various uses with its excellent basic properties.

**SOLUTION:** This cross-linked molded article has a cross-linked material having an acetal bond and/or a hemiacetal ester bond, and an inorganic filler as indispensable components. It is preferable that when the weight reduction rate is defined as 100% at a temperature at which the weight change comes to a halt in the thermogravimetric analysis, the temperature at which the weight reduction rate is  $\geq 95\%$ , is  $\leq 480^{\circ}\text{ C}$ .

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-268124

(P2003-268124A)

(43)公開日 平成15年9月25日(2003.9.25)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 08 J 5/00  
C 08 K 3/00  
C 08 L 33/14

識別記号

CEY

F I

C 08 J 5/00  
C 08 K 3/00  
C 08 L 33/14

テ-マコ-ト<sup>8</sup>(参考)

CEY 4 F 0 7 1  
4 J 0 0 2

CEY 4 F 0 7 1  
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 14 頁)

(21)出願番号

特願2002-72715(P2002-72715)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(22)出願日

平成14年3月15日(2002.3.15)

(72)発明者 深田 亮彦

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内

(72)発明者 淡路 敏夫

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内

(74)代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 架橋された成形体

(57)【要約】

【課題】 焼成時の熱分解性に優れ、しかも、優れた基本性能を発揮して種々の用途に好適に適用することができる架橋された成形体を提供する。

【解決手段】 アセタール結合及び/又はヘミアセタールエステル結合を有する架橋体並びに無機フィラーを必須とする架橋された成形体、好ましくは、アセタール結合及び/又はヘミアセタールエステル結合を有する架橋体並びに無機フィラーを必須とする架橋された成形体であって、熱重量分析で重量変化がなくなるところを重量減少率100%としたときに重量減少率が95%以上となる温度が、480°C以下である架橋された成形体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アセタール結合及び／又はヘミアセタールエステル結合を有する架橋体並びに無機フィラーを必須とすることを特徴とする架橋された成形体。

【請求項2】 前記架橋された成形体は、熱重量分析で重量変化がなくなるところを重量減少率100%としたときに重量減少率が95%以上となる温度が、480°C以下であることを特徴とする請求項1記載の架橋された成形体。

【請求項3】 前記架橋された成形体は、熱分解用成形体として用いることを特徴とする請求項1又は2記載の架橋された成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、架橋された成形体に関する。詳しくは、有機成分が易熱分解性を有することにより、無機成分による成形体やパターンを形成し得る架橋された成形体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 無機成分による成形体やそれにより形成されるパターンは、電子材料等の分野において有用なものであるが、このような成形体やパターンを形成する方法としては、従来より、金属粉体、金属酸化物粉体、蛍光粉体、ガラスフリット等の無機フィラーをバインダー樹脂と混合してペースト状の組成物を調製し、この組成物から所定の形状やパターンを形成し硬化させた後、焼成して有機成分を熱分解することにより形成する方法が知られている。

【0003】 また、緻密なパターンを得るために、バインダー樹脂として、光硬化性を有し、かつ、現像可能な樹脂を用いてペースト状の組成物を調製し、フォトリソグラフィー法により所定のパターンを形成した後、焼成して有機成分を熱分解することにより、無機物によるパターンを形成する方法も知られている。

【0004】 光硬化性を有するバインダー樹脂を用いる技術としては、例えば、特開2000-298336号公報には、(A)無機粉末と、(B)セルロース系カルボン酸変性感光性バインダー樹脂と、(C)光反応性モノマーと、(D)光重合開始剤とを含有しているアルカリ現像性感光性ペースト組成物が開示されている。また特開平10-306101号公報には、(a)変性セルロース化合物、(b)光重合開始剤、(c)エチレン性化合物、(d)無機及び／又は金属粉末を含有してなる光重合性樹脂組成物が開示されている。

【0005】 しかしながら、これらの技術においては、熱分解によってバインダー樹脂を完全に除去するためには、かなりの高温条件下で長時間かけて焼成を実施しなければならず、また、熱分解が不完全になりやすく、焼成して有機成分を熱分解することにより形成される無機成形体や無機パターン中にバインダー樹脂由來の有機成

分が残存しやすいことから、この点において工夫の余地があった。更に、フォトリソグラフィー法によるパターン形成においては、これらバインダー樹脂の光硬化性が充分ではなく、パターンの解像度が充分でないことから、この点においても工夫の余地があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、焼成時の熱分解性に優れ、しかも、優れた基本性能を発揮して種々の用途に好適に適用することができる架橋された成形体を提供することを目的とするものである。

## 【0007】

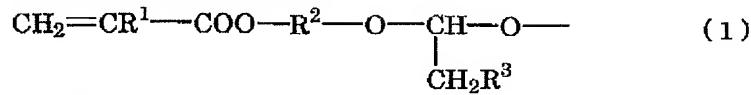
【課題を解決するための手段】 本発明者等は、バインダー樹脂を含む組成物により形成される成形体であって、無機成分による成形体やパターンを形成し得るものを種々検討した結果、架橋体を必須とする架橋された成形体とすると、優れた基本性能を発揮して種々の用途に好適に適用することができることにまず着目した。このような架橋された成形体において、アセタール結合及び／又はヘミアセタールエステル結合を有する架橋体並びに無機フィラーを必須とすると、アセタール結合及び／又はヘミアセタールエステル結合が熱分解しやすく、焼成時の熱分解性に優れたものとなることを見いだし、上記課題をみごとに解決することができることに想到した。また、熱重量分析において重量変化がなくなるところを重量減少率100%として、アセタール結合及び／又はヘミアセタールエステル結合を有する架橋体並びに無機フィラーを必須とする架橋された成形体の重量減少率が95%以上となるときの温度が、特定温度以下であると、適度な焼成条件において有機成分が残存しにくいものとなることから、この点においても種々の用途に好適に適用することができることを見いだし、本発明に到達したものである。

【0008】 すなわち本発明は、アセタール結合及び／又はヘミアセタールエステル結合を有する架橋体並びに無機フィラーを必須とする架橋された成形体である。以下に本発明を詳述する。

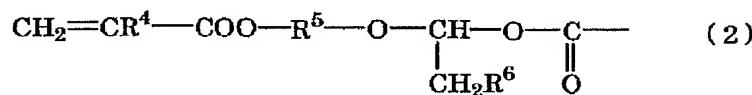
【0009】 本発明の架橋された成形体は、(1)アセタール結合及び／又はヘミアセタールエステル結合を有する架橋体並びに無機フィラーを必須とするが、好ましい形態としては、(2)熱重量分析で重量変化がなくなるところを重量減少率100%としたときに重量減少率が95%以上となる温度が、480°C以下であるものである。本発明の架橋された成形体は、架橋体及び無機フィラーを必須とするが、無機フィラーを必須とすることにより、無機成分による成形体やパターンを形成することが可能となる。このような成形体における架橋体は、硬化性組成物により形成され、分子鎖により架橋された構造を有するものであり、50°Cの塩化メチレンに3時間浸漬した場合のゲル分率が20重量%となるもの

であることが好ましい。より好ましくは、上記ゲル分率が50重量%以上のものである。なお本発明においては、架橋された成形体が焼成時の熱分解性に優れたものとなることから、架橋体がアセタール結合及び/又はヘミアセタールエステル結合を有する分子鎖により架橋された構造を有するものであることが好ましい。

【0010】上記(2)の形態において、熱重量分析(「TG (thermogravimetry)」ともいう)は、空気雰囲気下において25°Cから10°C/分の昇温速度で昇温することにより行う。上記熱重量分析において重量変化がなくなるところの重量減少率を100%としたときの重量減少率は、加熱分解前のサンプルの重量(A)から重量変化がなくなったときにおける重量(B)を差し引いた重量に対して、加熱分解したサンプルの減少重量(X)(加熱分解前のサンプルの重量から加熱分解後のサンプルの重量を差し引いた値)を百分率で表した値である。すなわち  $[X / (A - B)] \times 100$  で表されることになる。温度が低い初期では有機成分の熱分解が進行しないため小さいが、ある温度まで上昇すると熱分解が進行し、急激に大きくなり、熱分解が進行した後では再び小さくなる。上記(2)の形態における架橋された成形体では、熱分解が進行した後の段階において、熱重量分析において重量変化がなくなるところを100%とした場合、すなわち重量変化がなくなった時点を重量減少率100%とした場合、重量減少率が95%以上となるときの温度が480°C以下となる。この温度が480°Cを超えると、焼成において大きな熱工



【0013】式中、R<sup>1</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>2</sup>は、有機残基を表す。R<sup>3</sup>は、水素原子又は有機残基を表す。



【0015】式中、R<sup>4</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>5</sup>は、有機残基を表す。R<sup>6</sup>は、水素原子又は有機残基を表す。

【0016】上記一般式(1)及び一般式(2)において、R<sup>2</sup>及びR<sup>5</sup>で表される有機残基としては、例えば、炭素数2~18の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、炭素数2~20のアルコキシアルキレン基、炭素数2~8のハロゲン化(例えば塩素化、臭素化又はフッ素化)アルキレン基、末端水酸基を除くポリエチレングリコール骨格、末端水酸基を除くポリプロピレングリコール骨格、末端水酸基を除くポリブチレングリコール骨格、アリール基等が挙げられる。これらの中でも、重合度が1~1万のポリエチレングリコール骨格、ポリプロピレングリコール骨格、ポリブチレングリコール骨格、

エネルギーを与える必要があり、種々の用途に好適に適用することができないこととなる。また、この温度が250°C以下であると無機成分が焼成される前に有機部分が分解し、良好な成形体又はパターンが得られないことがある。重量減少率が95%となる好ましい温度範囲としては、下限が250°Cであり、上限が480°Cである。より好ましくは、下限が300°C、上限が450°Cである。

【0011】本発明の架橋された成形体としては、無機フィラー含有光硬化性組成物により形成されるものであることが好ましく、また、該無機フィラー含有光硬化性組成物が、下記一般式(1)及び/又は下記一般式

(2)で表される(メタ)アクリロイル基を有する基をもつ化合物(A1)及び/又は該(メタ)アクリロイル基を有する基とカルボキシル基とを併せもつ化合物(A2)、光重合開始剤(B)、並びに、無機フィラーを含有するものであることが好ましい。これにより、フォトリソグラフィー法によって緻密な無機パターンを得ることが可能となる。なお一般式(1)及び/又は一般式(2)で表される(メタ)アクリロイル基を有する基においては、(メタ)アクリロイル基と-O-CH(CH<sub>2</sub>R<sup>3</sup>)-O-又は-O-CH(CH<sub>2</sub>R<sup>6</sup>)-O-CO-で表されるアセタール基及び/又はヘミアセタールエステル結合とを有することになる。

【0012】

【化1】

【0014】

【化2】

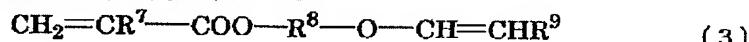
炭素数1~4のアルキル基が好適である。より好ましくは、重合度が1~100のポリエチレングリコール骨格、ポリプロピレングリコール骨格、ポリブチレングリコール骨格、炭素数2のアルキレン基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、炭素数3のアルキレン基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)であり、更に好ましくは、重合度が1~15のポリエチレングリコール骨格、ポリプロピレングリコール骨格、ポリブチレングリコール骨格である。なお本明細書において、有機残基とは、基や化合物を構成する基本構造に結合している有機基を意味する。

【0017】またR<sup>3</sup>及びR<sup>6</sup>で表される有機残基としては、例えば、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~11の置換されていてもよい芳香族基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数1~

2のアルキル基、炭素数6～8の芳香族基が好適である。なお上記化合物の1分子が(メタ)アクリロイル基を有する基を複数有する場合には、上記有機残基はそれぞれ同一であってもよく異なっていてよい。

【0018】上記(メタ)アクリロイル基を有する基は、(メタ)アクリロイル基とビニルエーテル基とを共に有する化合物(a)中のビニルエーテル基と、水酸基及び／又はカルボキシル基を有する化合物(b)中の水酸基及び／又はカルボキシル基とが付加反応することにより形成された基であることが好ましい。この場合、本発明における(メタ)アクリロイル基を有する基をもつ化合物(A1)及び／又は(メタ)アクリロイル基を有する基とカルボキシル基とを併せもつ化合物(A2)は、(メタ)アクリロイル基を有する基が、水酸基及び／又はカルボキシル基を有する化合物(b)により形成される有機残基に結合した構造を有することになる。

【0019】上記（メタ）アクリロイル基を有する基の形成に（メタ）アクリロイル基とビニルエーテル基と共に有する化合物（a）を用いると、化合物（a）中のビニルエーテル基と、化合物（b）中の水酸基及び／又はカルボキシル基との付加反応を穏やかな条件で行うことができる。生成物が着色することなく、簡便に（メタ）アクリロイル基を有する基を形成することができる。なお化合物（b）中の水酸基及び／又はカルボキシル基は、その全部が化合物（a）中のビニルエーテル基と付加反応してもよく、その一部が付加反応してもよい。また、これらの化合物はそれぞれ単独で用いてもよ



【0024】(式中、R<sup>7</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>8</sup>は、有機残基を表す。R<sup>9</sup>は、水素原子又は有機残基を表す。)で表される(メタ)アクリル酸エステル類であることが好ましい。上記一般式(3)において、R<sup>8</sup>で表される有機残基としては、上記R<sup>2</sup>及び上記R<sup>5</sup>で表される有機残基と同様であり、R<sup>9</sup>で表される有機残基としては、上記R<sup>3</sup>及び上記R<sup>6</sup>で表される有機残基と同様である。

【0025】上記一般式(3)で表される(メタ)アクリル酸エステル類としては、以下に例示する化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。(メタ)アクリル酸2-ビニロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸1-メチル-2-ビニロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ビニロキシブチル、(メタ)アクリル酸1-メチル-3-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸1-ビニロキシメチルプロピル、(メタ)アクリル酸2-メチル-3-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸1,1-ジメチル-2-ビニロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ビニロキシブチル、(メタ)ア

く、2種以上を併用してもよい。

【0020】上記一般式(1)及び/又は一般式(2)で表される(メタ)アクリロイル基を有する基の形成において、上記(メタ)アクリロイル基とビニルエーテル基とを共に有する化合物(a)と上記水酸基及び/又はカルボキシル基を有する化合物(b)との反応モル比としては、無機フィラーコンポジットから形成される架橋された成形体の用途、所望する物性等により適宜設定すればよいが、例えば、化合物(b)における水酸基及び/又はカルボキシル基1モルに対して化合物(a)は、0.02モル以上が好ましい。より好ましくは0.1モル以上であり、更に好ましくは0.2モル以上である。また、10モル以下が好ましい。より好ましくは5モル以下であり、更に好ましくは1.5モル以下である。

10 基及び／又はカルボキシル基 1 モルに対して化合物 (a) は、0. 02 モル以上が好ましい。より好ましくは 0. 1 モル以上であり、更に好ましくは 0. 2 モル以上である。また、10 モル以下が好ましい。より好ましくは 5 モル以下であり、更に好ましくは 1. 5 モル以下である。

【0021】また化合物 (a) と化合物 (b) との付加反応の方法としては、例えば、付加反応させる際の添加方法としては、反応初期に一括して仕込んでよく、どちらか又は両方を連続又は断続的に反応系中に添加してもよい。また、上記付加反応は、触媒の存在下に行なわれることが好ましい。

【0022】上記(メタ)アクリロイル基とビニルエーテル基とを共に有する化合物(a)としては、例えば、下記一般式(3)：

[0023]

【化3】

30 クリル酸1-メチル-2-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ビニロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ビニロキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸6-ビニロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸4-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸3-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸2-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸p-ビニロキシメチルフェニルメチル、(メタ)アクリル酸m-ビニロキシメチルフェニルメチル、(メタ)アクリル酸o-ビニロキシメチルフェニルメチル。

【0026】(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)イソプロポキシ)エチル、(メタ)アクリ

ル酸2-（ビニロキシイソプロポキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシイソプロポキシイソプロポキシ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシエトキシ）プロピル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシイソプロポキシ）プロピル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシイソプロポキシエトキシ）プロピル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシイソプロポキシイソプロポキシ）プロピル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシエトキシ）イソプロピル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシイソプロポキシ）イソプロピル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシイソプロポキシエトキシ）イソプロピル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシイソプロポキシエトキシ）イソプロピル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシエトキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（ビニロキシエトキシエトキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（イソプロペノキシエトキシエトキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（イソプロペノキシエトキシエトキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（イソプロペノキシエトキシエトキシエトキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、（メタ）アクリル酸ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル。

【0027】上記水酸基及び／又はカルボキシル基を有する化合物（b）としては、低分子化合物やオリゴマー、重合体のいずれの形態であってもよく、例えば、以下の（1）～（3）に記載する化合物等が挙げられる。また、これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。（1）水酸基を有する化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサンオール、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等の一価アルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-ブロパンジオール、2-メチル-1, 3-ブロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジプロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-ブロパンジオール（ネオペンチルグリコール）、2-エチル-1, 4-ブタンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、2, 2-ジエチル-1, 3-ブロパンジオール、3-メチル-1, 4-ペントタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-ブタンジオール、4, 5-ノナンジオール、トリエチレングリコール、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、ビスフェ

ノールAのアルキレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリグリセリン、ペントエリスリトール、ジペントエリスリトール等の多価アルコール類；ソルビトール、キシリトール、キシリロース、グルコース、フルクトース、マンニット等の糖類；不飽和ポリエステル、飽和ポリエステル、エポキシアクリレート等の水酸基含有重縮合体；水酸基を有する重合体；セルロース、でんぶん、デキストラン；フェノール、クレゾール、ビスフェノール等のフェノール化合物。

【0028】（2）カルボキシル基を有する化合物；ぎ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、グルタミン酸等の一価カルボン酸；アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ダイマー酸、ブタンテトラカルボン酸等の多価カルボン酸；カルボキシル基を有するエポキシアクリレート、不飽和ポリエステル、飽和ポリエステル等のカルボキシル基含有重縮合体；カルボキシル基を有する重合体；カルボキシメチルセルロース。

（3）水酸基とカルボキシル基を共に有する化合物；ヒドロキシ酢酸、乳酸、グリセリン酸、酒石酸、クエン酸、ジメチロールプロピオン酸等のヒドロキシ酸類；ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシナフトエ酸；不飽和ポリエステル、飽和ポリエステル等の水酸基とカルボキシル基を有する重縮合体；水酸基とカルボキシル基を有する重合体。

【0029】上述した水酸基及び／又はカルボキシル基を有する化合物（b）の中でも、1分子中に水酸基及び／又はカルボキシル基を2個以上含む化合物、エポキシアクリレート、カルボキシル基を有するエポキシアクリレート、不飽和ポリエステル、飽和ポリエステル等の水酸基及び／又はカルボキシル基を2個以上含む重縮合体、水酸基及び／又はカルボキシル基を有する重合体が好適である。

【0030】上記エポキシアクリレートは、1分子中に2個以上エポキシ基を有するエポキシ化合物と不飽和一塩基酸を開環付加反応させて得られる。この開環付加により水酸基が生成される。

【0031】上記エポキシアクリレートの製造原料となるエポキシ化合物の例としては、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテ

ル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル等の多価アルコールのグリシジルエーテル化物；アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、アゼライン酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル等の多価カルボン酸のグリシジルエステル化物；ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、ジシクロペニタジエンジオキサイド、2,2-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシクロヘキシル)プロパン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(3,4-エポキシ)シクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート等の脂環式エポキシ化合物；ビスフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0032】また、これらのエポキシ樹脂の2分子以上を、多塩基酸、ポリフェノール化合物、多官能アミノ化合物、多価チオール等の鎖延長剤との反応によって結合して鎖延長したものも用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0033】上記エポキシアクリレートの製造原料となる不飽和一塩基酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、これらカルボン酸の誘導体等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0034】またエポキシアクリレートとしては、エポキシアクリレートが有するアルコール性水酸基を部分的に多価イソシアネート化合物と反応させて高分子量化したエポキシアクリレート、又は、エポキシアクリレートが有するアルコール性水酸基に部分的に酸無水物が付加して生成したカルボキシル基を多官能エポキシ化合物と反応させて高分子量化したエポキシアクリレート等も用いることができる。

【0035】上記不飽和ポリエステルは、不飽和多塩基酸を主成分とする酸成分と、多価アルコール及び／又はエポキシ化合物を主成分とする多価アルコール成分とを縮重合して得られる重合体である。

【0036】上記不飽和ポリエステルの製造原料となる酸成分は、必要に応じて、脂肪族飽和多塩基酸や芳香族飽和多塩基酸等の飽和多塩基酸を含んでいてもよく、又は、アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸、これらカルボン酸の誘導体等の不飽和一塩基酸や、飽和一塩基酸等の一塩基酸を含んでいてもよい。また、多価アルコール成分は、必要に応じて、ヒドロキシシクロペニタジエン、ベンジルアルコール、アリルアルコール等の一価アルコールを含んでいてもよい。

【0037】また不飽和ポリエステルとしては、不飽和ポリエステルの末端カルボキシル基にグリシジル(メタ)アクリレートを開環付加させて得られる(メタ)アクリレート変性不飽和ポリエステル等も用いることがで

きる。

【0038】上記酸成分の主成分である不飽和多塩基酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、アコニット酸、イタコン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和多塩基酸；ジヒドロムコン酸等の $\beta$ 、 $\gamma$ -不飽和多塩基酸等が挙げられる。また、不飽和多塩基酸の代わりに、不飽和多塩基酸の誘導体を用いることもできる。このような誘導体としては、例えば、上記不飽和多塩基酸の無水物；上記不飽和多塩基酸のハロゲン化物；上記不飽和多塩基酸のアルキルエステル等が挙げられる。これら不飽和多塩基酸や誘導体は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0039】上記飽和多塩基酸としては、例えば、マロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、2,2-ジメチルコハク酸、2,3-ジメチルコハク酸、ヘキシルコハク酸、グルタル酸、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、2,2-ジメチルグルタル酸、3,3-ジメチルグルタル酸、3,3-ジエチルグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族飽和多塩基酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族飽和多塩基酸；ヘット酸、1,2-テトラヒドロフタル酸、1,2-ヘキサヒドロフタル酸、1,1-シクロブタンジカルボン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、trans-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族飽和多塩基酸等が挙げられる。また、飽和多塩基酸の代わりに、飽和多塩基酸の誘導体を用いることもできる。このような誘導体としては、例えば、上記飽和多塩基酸の無水物；上記飽和多塩基酸のハロゲン化物；上記飽和多塩基酸のアルキルエステル等が挙げられる。これら飽和多塩基酸や誘導体は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0040】上記多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-ブロパンジオール、2-メチル-1,3-ブロパンジオール、1,4-ブタジオール、1,3-ブタジオール、2,3-ブタジオール、ジプロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2-ジメチル-1,3-ブロパンジオール(ネオペンチルグリコール)、2-エチル-1,4-ブタジオール、1,7-ヘプタジオール、1,8-オクタジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-ジメチロールシクロヘキサン、2,2-ジエチル-1,3-ブロパンジオール、3-メチル-1,4-ペンタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-ブタジオール、4,5-ノナンジオール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールAのアルキレンオ

キサイド付加物、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0041】上記エポキシ化合物としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ステレンオキシド、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0042】上記飽和ポリエステルは、不飽和多塩基酸を用いない以外は、上述の不飽和ポリエステルと全く同様に得られる。上記水酸基を有する重合体を得る方法としては、例えば、(1)水酸基を有する単量体を単独重合あるいは共重合する方法、(2)カルボキシル基を有する単量体を単独重合あるいは共重合した後、そのカルボキシル基にグリシジル基を有する化合物を付加反応して水酸基を生成させる方法、(3)グリシジル基を有する単量体を単独重合あるいは共重合した後、そのグリシジル基にカルボキシル基を有する化合物を付加反応して水酸基を生成させる方法、(4)酢酸ビニルのようなビニルエステル化合物の単独重合あるいは共重合により得られた重合体の全部あるいは部分ケン化する方法。

(5)水酸基を有する重合開始剤又は連鎖移動剤を使用する方法等が挙げられるが、これらの方法に限定されるものではない。これらの方法は単独で用いてもよいし、2つ以上の方法を組合せて用いることも可能である。

【0043】上記カルボキシル基を有する重合体を得る方法としては、例えば、(1)カルボキシル基を有する単量体を単独重合あるいは共重合する方法、(2)酸無水物基を有する単量体を単独重合あるいは共重合した後、その酸無水物基に水酸基を有する化合物を付加反応してカルボキシル基を生成させる方法、(3)水酸基を有する単量体を単独重合あるいは共重合した後、その水酸基に酸無水物基を有する化合物を付加反応してカルボキシル基を生成させる方法、(4)カルボキシル基を有する重合開始剤又は連鎖移動剤を使用する方法等が挙げられるが、これらの方法に限定されるものではない。これらの方法は単独で用いてもよいし、2つ以上の方法を組合せて用いることも可能である。

【0044】上記の水酸基及びカルボキシル基を含有する重合体を得るには、例えば、上記の水酸基を有する重合体を得る方法とカルボキシル基を有する重合体を得る方法を、適宜組合せることによる方法がある。上記の水酸基を有する単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アリルアルコール、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、p-ヒドロキシスチ

レン、ブテン-2-ジオール-1、4等が挙げられる。また、カルボキシル基を有する単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等が挙げられるが、これらに限定されるものでない。

【0045】更に、水酸基を有する単量体やカルボキシル基を有する単量体と共に重合させる単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸グリシジル等のような(メタ)アクリル酸エステル類；ステレン、p-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンのようなスチレン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルのようなビニルエステルモノマー類；N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムのようなN-ビニル化合物類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルのようなビニルエーテル類；エチレン、プロピレン、ブチレンのようなオレフィン類等が挙げられ、これらを単独あるいは2種以上の併用が可能である。

【0046】上記(メタ)アクリロイル基とビニルエーテル基とを共に有する化合物(a)と水酸基及び/又はカルボキシル基を有する化合物(b)との付加反応に用いられる触媒としては、酸が好適である。酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、ピルビン酸、グリコール酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マレイン酸、オキサソロ酢酸、マロン酸、フマル酸、酒石酸、クエン酸等の脂肪族多価カルボン酸；安息香酸、テレフタル酸等の芳香族カルボン酸；ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩、p-トルエンスルホン酸キノリニウム塩等の芳香族スルホン酸又はその塩；硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸ニッケル、硫酸銅、硫酸ジルコニウム等の硫酸塩；硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム等の硫酸水素塩；硫酸、塩酸、リン酸、ポリリン酸等の鉱酸；リンバ等のモリブデン酸、

リソタングストモリブデン酸、ケイタングストモリブデン酸等のヘテロポリ酸；酸性ゼオライト；ベースレジンがフェノール系樹脂又はスチレン系樹脂であり、ゲル型、ポーラス型又はマクロポーラス型の何れかの形態を示し、かつ、スルホン酸基及びアルキルスルホン酸基からなる群より選ばれる少なくとも一種のイオン交換基を有する酸性イオン交換樹脂等が挙げられる。これら触媒は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、シュウ酸、マレイン酸、硫酸水素カリウム、塩酸が好ましい。他の酸触媒の場合、付加反応の触媒として作用するほか、ビニルエーテルのカチオン重合

開始剤として作用することがある。したがって温度コントロールを厳密に行う必要があるが、なかでも塩酸の場合、カチオン重合開始剤としては作用せず、付加反応にのみ選択的に効くため、温度コントロール幅が広く、製造面で非常に有利であり、特に好ましい触媒である。

【0047】上記触媒の使用量としては、付加反応に用いる化合物(a)や化合物(b)の種類や組み合わせ等により適宜設定すればよいが、収率、触媒の安定性、生産性及び経済性の点から、例えば、化合物(a)100重量部に対して、0.0005重量部以上が好ましい。より好ましくは0.001重量部以上である。また、1重量部以下が好ましい。より好ましくは0.5重量部以下である。

【0048】本発明におけるアセタール結合及び/又はヘミアセタールエステル結合を有する架橋体は、上記一般式(1)及び/又は上記一般式(2)で表される(メタ)アクリロイル基を有する基をもつ化合物(A1)及び/又は該(メタ)アクリロイル基を有する基とカルボキシル基とを併せもつ化合物(A2)、並びに、重合開始剤を含有する硬化性組成物により形成することができる。このような硬化性組成物は、本発明における架橋体を形成する材料として好適である。

【0049】上記(メタ)アクリロイル基を有する基とカルボキシル基を併せもつ化合物(A2)及び光重合開始剤(B)を含有する光硬化性組成物から形成される架橋体は、本発明における架橋体の好ましい形態の1つである。上記の(メタ)アクリロイル基を有する基とカルボキシル基を併せもつことにより、緻密なパターン形成に充分な光硬化性とアルカリ現像性を発現でき、優れたフォトリソグラフィー性を示し、しかも、焼成時には優れた易熱分解性を示すことが可能となる。

【0050】上記(メタ)アクリロイル基を有する基とカルボキシル基を併せもつ化合物(A2)を得る方法としては、例えば(1)(メタ)アクリロイル基を有する基をもつ化合物(A1)を得る際に化合物(a)と化合物(b)の割合を水酸基が残存するように反応させ、残存した水酸基に酸無水物を開環付加させてカルボキシル基を導入する方法、(2)(メタ)アクリロイル基を有する基をもつ化合物(A1)を得る際に、化合物(a)と化合物(b)の割合をカルボキシル基が残存するように反応させ、カルボキシル基を残存させる方法等が挙げられるが、これらの方法に限定されないのは勿論のことである。

【0051】上記(メタ)アクリロイル基を有する基とカルボキシル基を併せもつ化合物(A2)中のカルボキシル基濃度は、酸価として20~200mgKOH/gの範囲が好ましく、より好ましくは、30~150mgKOH/gの範囲である。酸価が20mgKOH/g以下であると、光照射後、未硬化部分が速やかにアルカリ現像液で除去できにくく、再現性よく高精度なパターン

形成が困難になるおそれがあり、また、200mgKOH/g以上になると、光硬化した部分もアルカリ現像時に侵食され易くなり、同様に再現性よく高精度なパターン形成が困難になるおそれがある。

【0052】上記(メタ)アクリロイル基を有する基をもつ化合物(A1)に含有される水酸基に開環付加させてカルボキシル基を導入するのに用いる酸無水物の例としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸等があり、これらを単独あるいは2種類以上混合して用いることができる。

【0053】また、アルカリ現像に用いる現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、水酸化カルシウム等の金属アルカリ水溶液；アンモニア水溶液；モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノブロピルアミン、ジメチルブロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリエチレンイミン等の水溶性有機アミン類の水溶液等が好適であり、これらの1種又は2種以上を混合して使用することができる。特に1.5重量%以下の濃度の希アルカリ水溶液が好適に用いられる。

【0054】本発明における架橋体を形成することになる光硬化性組成物には、易熱分解性が損なわれない範囲内で、通常の光硬化性架橋剤を併用することができる。

例えば、C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>のアルキル(メタ)アクリレート、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>のアルコールエチレンオキサイド誘導体(メタ)アクリレート、C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>の(アルキル)フェノールエチレンオキサイド誘導体(メタ)アクリレート、C<sub>2</sub>~C<sub>9</sub>のジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレンジリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド誘導体ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、グリセリンエチレンオキサイド誘導体トリ(メタ)アクリレート等があり、これらを単独あるいは2種類以上混合して用いることができる。

【0055】上記光重合開始剤(B)としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニ

ル) -ブタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾフェノン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-ベンゾイル-4'-メチルジメチルスルフイド、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-エチルヘキシル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-イソアミル、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル- $\beta$ -メトキシエチルアセタール、1-フェニル-1, 2-プロパンジオ-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイ-ンエチルエーテル、ベンゾインソプロピルエーテル、ベンゾイン-*n*-ブチルエーテル、ベンゾインソブチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、*p*-ジメチルアミノアセトフェノン、*p*-tert-ブチルトリクロアセトフェノン、*p*-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスベン- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、ベンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0056】上記光重合開始剤(B)の使用量としては、上記光硬化性組成物を100重量%とすると、0.1重量%以上が好ましく、また、25重量%以下が好ましい。0.1重量%未満では露光硬化不良を起こすおそれがあり、25重量%を超えると、塗膜性、露光硬化後の被膜の耐摩耗性や耐薬品性等が低下するおそれがある。より好ましくは、0.5重量%以上であり、また、15重量%以下である。

【0057】また、本発明におけるアセタール結合及び/又はヘミアセタールエステル結合を有する架橋体は、多価ビニルエーテル化合物と多価水酸基含有化合物及び/又は多価カルボキシル基含有化合物を含有する硬化性組成物を反応させることによって得られる。上記多価ビニルエーテル化合物としては、例えば、ブタンジオ-

ルジビニルエーテル、シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル等のジビニルエーテル化合物を用いることができる。また、多価イソシアネート化合物への水酸基含有ビニルエーテル化合物の付加物や上述の(メタ)アクリロイル基とビニルエーテル基とを共に有する化合物とそれ以外のラジカル重合性单量体を共重合させたビニルエーテル基を側鎖に有する重合体等を用いることができる。

【0058】上記多価水酸基含有化合物や多価カルボキシル基含有化合物としては、上述の水酸基を有する化合物、カルボキシル基を有する化合物、水酸基とカルボキシル基を共に有する化合物のうち2官能以上のものを用いることができる。これらの化合物を反応させ、アセタール結合及び/又はヘミアセタールエステル化合物を有する架橋体を得るために、上述のような酸触媒を用いることができる。更に、作業効率を向上させるためには熱及び/又は活性エネルギー線によって反応を開始することが好ましく、そのために熱潜在酸発生剤や光酸発生剤を用いることが好ましい。

【0059】上記熱潜在酸発生剤としては、スルホン酸エステル類やリン酸エステル類が用いられる。上記スルホン酸エステル類としては、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ノニルナフタレンスルホン酸等のスルホン酸類と、*n*-ブロパノール、*n*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-オクタノール等の一級アルコール類又はイソブロパノール、2-ブタノール、2-ヘキサノール、2オクタノール、シクロヘキサノール等の二級アルコール類とのエステル化物、更には上記スルホン酸類とオキシラン基含有化合物との反応により得られる $\beta$ -ヒドロキシアルキルスルホン酸エステル類等が挙げられる。また、リン酸エステル類としては、例えば、*n*-ブロパノール、*n*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール等の一級アルコール類又はイソブロパノール、2-ブタノール、2-ヘキサノール、2-オクタノール、シクロヘキサノール等の二級アルコール類のリン酸モノエステル類やリン酸ジエステル類等が挙げられる。

【0060】上記光酸発生剤としては、各種カチオン重合開始剤、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、プロモニウム塩、クロロニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、ピリリウム塩、チアピリリウム塩、ピリジウム塩等のオニウム塩；トリス(トリハロメチル)-S-トリアジン及びその誘導体等のハロゲン化化合物；スルホン酸の2-ニトロベンジルエステル；イミノスル

ホナート；1-オキソ-2-ジアゾナフトキノン-4-スルホナート誘導体；N-ヒドロキシミド=スルホナート；トリ（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン誘導体；ビススルホニルジアゾメタン類；スルホニルカルボニルアルカン類；スルホニルカルボニルジアゾメタン類；ジスルホン化合物等が用いられる。

【0061】これらの光酸発生剤は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。市販されているものとしては、例えば、ユニオン・カーバイト社製のCYRACURE(登録商標)UVI-6950、UVI-6970、旭電化工業社製のオプトマー-SP-150、SP-151、SP-152、SP-170、SP-171、日本曹達社製のCI-2855、デグサ社製のDegacure K185 B等のトリアリールスルホニウム塩や非置換又は置換されたアリールジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩が挙げられる。また、スルホン酸誘導体としてはみどり化学社製PAI-101等を用いることができる。

【0062】上記硬化性組成物に、無機フィラーを混合して得られる無機フィラー含有硬化性組成物は、上記硬化性組成物における性能を充分に発揮して無機フィラーによる成形体や緻密なパターンを形成することができることから、本発明の架橋された成形体を形成する材料として好適である。このような無機フィラー含有硬化性組成物から形成される架橋された成形体は、本発明の好ましい形態の一つである。

【0063】上記無機フィラーとしては、例えば、 $PbO-SiO_2$ 系、 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系、 $ZnO-SiO_2$ 系、 $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 系、 $BiO-SiO_2$ 系、 $BiO-B_2O_3-SiO_2$ 系のホウ珪酸鉛ガラス、ホウ珪酸亜鉛ガラス、ホウ珪酸ビスマスガラス等のガラスフリット；酸化コバルト、酸化鉄、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化銅、酸化マンガン、酸化ネオジウム、酸化バナジウム、酸化セリウムチペークイエロー、酸化カドミウム、アルミナ、シリカ、マグネシア、スピネル等 $Na$ 、 $K$ 、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Ba$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Al$ 等の各酸化物； $ZnO$ ： $Zn$ 、 $Zn_3(Po_4)_2$ ： $Mn$ 、 $Y_2SiO_5$ ： $Ce$ 、 $CaWO_4$ ： $Pb$ 、 $BaMgAl_14O_23$ ： $Eu$ 、 $ZnS$ ：(Ag, Cd)、 $Y_2O_3$ ：Eu、 $Y_2SiO_5$ ：Eu、 $Y_3Al_5O_12$ ：Eu、 $YB_2O_3$ ：Eu、(Y, Gd)  $BO_3$ ：Eu、 $GdBO_3$ ：Eu、 $ScBO_3$ ：Eu、 $LuBO_3$ ：Eu、 $Zn_2SiO_4$ ：Mn、 $BaAl_12O_19$ ：Mn、 $SrAl_13O_19$ ：Mn、 $CaAl_12O_19$ ：Mn、 $YBO_3$ ：Tb、 $BaMgAl_14O_23$ ：Mn、 $LuBO_3$ ：Tb、 $GdBO_3$ ：Tb、 $ScBO_3$ ：Tb、 $Sr_6Si_3O_3Cl_4$ ：Eu、 $ZnS$ ：(Cu, Al)、 $ZnS$ ：Ag、 $Y_2O_2S$ ：Eu、 $ZnS$ ：Zn、(Y, Cd)  $BO_3$ ：Eu、 $BaMgAl_12O_23$ ：Eu等の蛍光体粉体等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよ

い。また、本発明の架橋された成形体を導電性パターン形成等に用いる場合には、鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、銀、金等の導電性粒子を添加することにより、目的が達せられる。

【0064】上記無機フィラーの使用量としては、無機フィラー含有硬化性組成物を100重量%とすると、30重量%以上が好ましく、また、95重量%以下が好ましい。30重量%未満では塗布性や印刷性の低下、焼成後のシーリング等の問題が生じるおそれがあり、95重量%を超えると硬化性が低下するおそれがある。

【0065】更に上記無機フィラー含有硬化性組成物は、塗布性や印刷性の改善のために以下に例示するような溶剤を用いてもよい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル。

アセテート、3-メチル-3-メトキシベンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシベンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシベンチルアセテート。

【0067】アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルシソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、エチル-3-ブロポキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート、イソプロピル-3-メトキシプロピオネート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸ブチル、乳酸アミル、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、炭酸メチル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ベンジルメチルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン。上記溶剤の使用量としては、無機フィラー含有硬化性組成物100重量部に対し、1000重量部以下、好ましくは500重量部以下含有させることができる。

【0068】本発明では、更に必要に応じて増感剤、熱重合禁止剤、可塑剤、界面活性剤、潤滑剤、消泡剤、レベリング剤、その他の添加剤を用いてもよい。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0069】本発明の架橋された成形体は、例えば、上記無機フィラー含有硬化性組成物を、基材の全面又は一部に塗布したり、印刷、フォトリソグラフィー法等によってパターンを形成したり、所定の形状に成形したりした後、例えば、光硬化性組成物であれば、紫外線等の光を照射することで硬化させることにより形成することができる。本発明の架橋された成形体を焼成することにより、有機成分は分解されて揮散し、無機フィラー同士は融着するので、無機フィラー等の無機成分による強固な塗膜、パターン等の成形体等を得ることができる。

【0070】本発明の架橋された成形体は、適度な焼成条件において熱分解性に優れ、有機成分の残存が極めて少ない無機成形体や無機パターン等を得ることができる

ものであることから、熱分解用成形体として用いることが好適である。また、上記無機フィラー含有光硬化性組成物により形成される形態においては、充分な光硬化性を有し、フォトリソグラフィー法を用いた場合に高解像度のパターンを得ることができることから、印刷、フォトリソグラフィー法等により、プラズマディスプレイパネル(PDP)の隔壁、電極、抵抗体、蛍光体、カラーフィルター、ブラックマトリックス等の製造やLCD、有機EL素子、プリント回路基板、多層回路基板、マルチチップモジュール及びLSI等を構成する電極パターンの製造、セラミック基板上の導体パターンの製造等に好適に適用することができる。

#### 【0071】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は、「重量部」を、「%」は、「重量%」を意味するものとする。

#### 【0072】合成例1

20 搅拌装置、温度計、コンデンサー、窒素ガス導入管を備えた1リットルのフラスコに、トリメチロールプロパン134g(水酸基=3mol)とメタクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)エチル(以下、「VEEM」と呼ぶ)600g(3mol)を入れて搅拌し、60°Cに加熱して均一な混合液とした。続いてこれを25°Cに冷却し、塩酸0.104g(35%水溶液、HCl成分として0.01mol)をビス(2-メトキシエチル)エーテル10gで希釈した溶液を発熱に注意しながらゆっくり滴下した。発熱が緩やかになったところで60°Cに昇温し、4時間反応を行った。このようにして得られた反応物(1)をIRにより分析したところ、水酸基に起因する3500cm<sup>-1</sup>付近のピークはほぼ消失していた。

#### 【0073】合成例2

搅拌装置、温度計、コンデンサー、窒素ガス導入管を備えた1リットルのフラスコに、トリメチロールプロパン134g(水酸基=3mol)とアクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)エチル(以下、「VEEA」と呼ぶ)558g(3mol)を入れて搅拌し、60°Cに加熱して均一な混合液とした。続いてこれを25°Cに冷却し、塩酸0.104g(35%水溶液、HCl成分として0.01mol)をビス(2-メトキシエチル)エーテル10gで希釈した溶液を発熱に注意しながらゆっくり滴下した。発熱が緩やかになったところで60°Cに昇温し、4時間反応を行った。このようにして得られた反応物(2)をIRにより分析したところ、水酸基に起因する3500cm<sup>-1</sup>付近のピークはほぼ消失していた。

#### 【0074】合成例3

搅拌装置、温度計、コンデンサー、窒素ガス導入管を備えた1リットルのフラスコに、充分脱水したポリグリセリン(商品名:ポリグリセリン#750、阪本薬品工業

社製) 263 g (水酸基=約3.5 mol)、VEEM 700 g (3.5 mol)を入れて攪拌し、60°Cに加熱して均一な混合液とした。続いてこれを25°Cに冷却し、塩酸0.104 g (3.5%水溶液、HCl成分として0.01 mol)をビス(2-メトキシエチル)エーテル10 gで希釈した溶液を発熱に注意しながらゆっくり滴下した。発熱が緩やかになったところで60°Cに昇温し、4時間反応を行った。このようにして得られた反応物(3)をIRにより分析したところ、水酸基に起因する3500 cm<sup>-1</sup>付近のピークはほぼ消失していた。

#### 【0075】合成例4

攪拌装置、温度計、コンデンサー、窒素ガス導入管を備えた0.5リットルのフラスコに、メタクリル酸メチル60 g (0.6 mol)、メタクリル酸28.8 g (0.4 mol)とビス(2-メトキシエチル)エーテル134.1 gを入れ、充分窒素置換した後、70°Cに昇温した。続いてn-ドデシルメルカプタン0.61 gを投入した後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.45 gをビス(2-メトキシエチル)エーテルに溶解して1時間かけて系内に投入し、70°Cで5時間かけて重合を行った。得られたメタクリル系重合体とビス(2-メトキシエチル)エーテルを大量のn-ヘキサンで再沈後、ろ過、乾燥して反応物(4)を得た。

#### 【0076】合成例5

合成例4で得られたメタクリル系重合体とビス(2-メトキシエチル)エーテルの混合液223 gに対して禁止剤としての4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシル0.13 gとVEEM 40 g (0.2 mol)を入れて攪拌し、25°Cで、塩酸0.063 g (3.5%水溶液、HCl成分として6×10<sup>-4</sup> mol)をビス(2-メトキシエチル)エーテル10 gで希釈した溶液を発熱に注意しながらゆっくり滴下した。発熱が緩やかになったところで60°Cに昇温し、3時間反応を行った。このようにして得られた硬化性樹脂溶液の酸価を測定したところ、43 mg KOH/gであった。更にこれを大量のn-ヘキサンで再沈後、ろ過、乾燥して反応物(5)を得た。

#### 【0077】合成例6

攪拌装置、温度計、コンデンサー、窒素ガス導入管を備えた0.5リットルのフラスコに、メタクリル酸メチル50 g (0.5 mol)、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル65.1 g (0.5 mol)とビス(2-メトキシエチル)エーテル173.5 gを入れ、充分窒素置換した後、70°Cに昇温した。続いてn-ドデシルメルカプタン0.61 gを投入した後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.58 gをビス(2-メトキシエチル)エーテルに溶解して1時間かけて系内に投入し、70°Cで5時間かけて重合を行った。

得られたメタクリル系重合体とビス(2-メトキシエチ

ル)エーテルの混合液289 gに対して禁止剤としての4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシル0.17 gとVEEM 50 g (0.25 mol)を入れて攪拌し、25°Cで、塩酸0.078 g (3.5%水溶液、HCl成分として7.5×10<sup>-4</sup> mol)をビス(2-メトキシエチル)エーテル10 gで希釈した溶液を発熱に注意しながらゆっくり滴下した。発熱が緩やかになったところで60°Cに昇温し、6時間反応を行った。このようにして得られた硬化性樹脂溶液をIRにより分析したところ、水酸基に起因する3500 cm<sup>-1</sup>付近の減少が確認された。続いてテトラヒドロ無水フタル酸38 g (0.25 mol)とテトラフェニルホスホニウムプロミド1.51 gを入れて、ミックスガス雰囲気下で100°Cで4時間かけて水酸基への酸無水物付加反応を行った。このようにして得られた硬化性樹脂溶液の酸価は37 mg KOH/gであった。更にこれを大量のn-ヘキサンで再沈後、ろ過、乾燥して反応物(6)を得た。

#### 【0078】合成例7

攪拌装置、温度計、コンデンサー、窒素ガス導入管を備えた1リットルのフラスコに、メタクリル酸メチル50 g (0.5 mol)、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル65.1 g (0.5 mol)とビス(2-メトキシエチル)エーテル173.5 gを入れ、充分窒素置換した後、70°Cに昇温した。続いてn-ドデシルメルカプタン0.61 gを投入した後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.58 gをビス(2-メトキシエチル)エーテルに溶解して1時間かけて系内に投入し、70°Cで5時間かけて重合を行ってメタクリル系重合体とビス(2-メトキシエチル)エーテルの混合液を得た。また、攪拌装置、温度計、コンデンサー、窒素ガス導入管を備えた別の0.5リットルのフラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート84.1 g (0.5 mol)、禁止剤としての4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシル0.014 g、溶剤としてのビス(2-メトキシエチル)エーテル71 g、ジブチル錫ジラウレート0.71 gを入れ、70°Cに昇温した。続いて2-ヒドロキシエチルアクリレート58.1 g (0.5 mol)を1時間かけて系内に投入し、2時間かけて反応を行った。続いて先に合成したメタクリル系重合体とビス(2-メトキシエチル)エーテルの混合液289 g、テトラヒドロ無水フタル酸38 g (0.25 mol)、テトラフェニルホスホニウムプロミド1.51 gを入れて、ミックスガス雰囲気下で100°C、4時間かけて水酸基への酸無水物付加反応を行った。このようにして得られた硬化性樹脂溶液の酸価は43 mg KOH/gであった。更にこれを大量のn-ヘキサンで再沈後、ろ過、乾燥して反応物(7)を得た。

#### 【0079】実施例1～9及び比較例1～2

表1に示した組成物をセラミック3本ロールで混練し、感光性ペースト組成物を得た。これを銅板上に30μmの厚さに塗布した後、塗膜の上にパターンフィルムをかぶせ、250Wの超高圧水銀灯で2J/cm<sup>2</sup>の光量を照射した。次いで、表1に示す現像液を使用して、各塗膜を30°Cで60秒間現像を行った。これらの硬化した成形体について以下の方法で熱分解性、ゲル分率、ライン成形性の評価を行った。

【0080】【熱分解性】上記の方法で得られた成形体を約20mg取り出し、熱分解性を熱重量分析(TG: Thermogravimetry, Mac Science社製 TG-DTA 2000)によって調べた。空気雰囲気下で10°C/分の昇温速度で25°Cから600°Cまで加熱し、重量が変化しなくなったところを100として重量減少率が95%となる温度を測定した。

【0081】【ゲル分率】上記の方法で得られた成形体

を秤量(a)(g)し、塩化メチレン中に入れて50°Cで3時間保持した後、ろ過して残分の重量(b)(g)を測定した。次に上記の方法で得られた成形体を秤量(c)(g)し、600°Cの高温炉中で5時間保持した後、残分の重量(d)(g)を測定した。これらの測定値から次式によりゲル分率を算出した。

$$\text{ゲル分率} = [(1 - (a \text{ (g)} - b \text{ (g)}) / (c \text{ (g)} - d \text{ (g)})] \times 100 \text{ (%)}$$

【0082】【ライン成形性】上記の方法で得られた成形体を600~800°Cで10分間焼成して、得られたラインパターンを目視で評価した。露光部と未露光部のコントラストがはっきり識別され、断線、短絡線等がないものを○、露光部のエッティングが不充分なものを△、エッティングができない、又は全体が溶解しているものを×とした。

【0083】

【表1】

	実施例									比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
感光性 接着 ペースト 組成物 の組成 (重量 部)	反応物(1)	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	反応物(2)	—	70	—	—	—	—	—	50	—	—
	反応物(3)	—	—	70	70	70	70	—	—	—	—
	反応物(4)	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—
	反応物(5)	—	—	—	—	30	—	—	50	—	—
	反応物(6)	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—
	反応物(7)	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—
	PMMA	30	30	30	—	—	—	—	—	30	30
	TMPTA	—	—	—	—	—	—	—	—	70	—
	グリセリン	—	—	—	—	—	—	—	23	—	—
感光性 接着 ペースト 組成物 の組成 (重量 部)	TEGDVE	—	—	—	—	—	—	—	77	—	—
	ブチルアクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70
	イルガキュア907	5	5	5	5	5	5	—	5	5	5
	Rhodorsil2074	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—
	ガラスフリット	150	150	150	150	150	—	—	150	150	150
	銀粉末	—	—	—	—	—	150	150	—	—	—
	現像液種類	1	1	1	2	2	2	2	1	2	1
重量減少率が95%となる温度(°C)		405	420	397	400	400	403	415	430	470	530
ゲル分率(%)		58	66	62	64	90	92	95	87	89	66
ライン成形性		○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
焼成温度(°C)		600	600	600	600	600	800	800	600	600	600

PMMA:ポリメチルメタクリレート(数平均分子量=3.5万、重量平均分子量=5万)

TMPTA:トリメチロールプロパントリアクリレート

TEGDVE:トリエチレングリコールジビニルエーテル

イルガキュア907:チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製の光重合開始剤

Rhodorsil2074:ローヌブーラン社製の光触発剤

ガラスフリット:ZnO・PbO・B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>系ガラスフリット

現像液1:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

現像液2:1%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液

【0084】

【発明の効果】本発明の架橋された成形体は、上述のような構成であるので、焼成時の熱分解性に優れ、しか

も、優れた基本性能を発揮して熱分解用成形体等の種々の用途に好適に適用することができるものである。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F071 AA33 AA78 AB07 AB28 BA02  
BB02 BC02 BC10 BC17  
4J002 BE061 BG071 DA076 DL006  
FD016